



後出号なし

特 許 願 (2)

昭和48年12月9日

特許庁長官 井 土 武 人 殿

1. 発 明 の 名 称

ホウコウソク アニリンの安定化方法

2. 発 明 者

住 所 千葉県千葉市有楽台西二丁目5番地

氏 名 山 内 庄 吉

3. 特 許 出 願 人

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

名 称 (588) 三井石油化学工業株式会社

代 表 者 トリイ 保 裕

4. 代 理 人 〒100

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目3番5号

三井石油化学工業株式会社 内

氏 名 (9049) 弁護士 山 口 和

① 日本国特許庁  
公開特許公報

①特開昭 48-61435

④公開日 昭48.(1973) 8. 28

②特願昭 46-97178

②出願日 昭46(1971)12.3

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6349 43

16 C311

明 細 書

1. 発明の名称

芳香族アミンの安定化方法

(5) 2. 特許請求の範囲

芳香族アミンにホスフィン、亜リン酸エステルおよびリン酸エステルからなる群より選ばれた有機リン化合物を添加することを特徴とする芳香族アミンの安定化方法。

(10) 2. 発明の詳細な説明

本発明は芳香族アミンにリンの化合物を添加することにより芳香族アミンの空気、光および熱に対する着色の安定性を改善する方法に係るものである。

- (10) 一般に芳香族アミンは製造直後実質的に無色であるが、貯蔵中空気等と接触すると急速に着色してくる。そしてこの着色の度合は熱、光または酸素等により促進されることにより促進される。例えばアニリン、トルイジン、キシリジンのようなモノアミンベンゼン類は、1日以内に顕著な着色を示し、

著しく商品価値を低下させるのみならず誘導品の品質を悪化させるのが現状である。クレタン等の合成樹脂製造中間体、医薬品または染料等の原料として芳香族アミンが使用される際に、原料アミン類が光または熱で着色すると最終商品に重大な影響を与えるため、芳香族アミンを光、熱、酸素などに対して着色せず安定化させることは工業的に重要な課題である。

芳香族アミンの安定化法に関して従来多数提案されている。例えば米国特許2416307号には、2,4-ジメチル-6-ターシャリーブチルフェノールを添加する方法が、米国特許2510849号には五硫化磷と2,6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノールとの反応生成物を500~5000ppm添加する方法が、米国特許3322310号にはソジウムガロヘイドライドおよびカリウムガロヘイドライドを10~150ppm添加する方法が記載されている。しかるに本発明者が上記公知の方法をアニリンについて追試した結果、2,4-ジメチル-6-ターシャリーブチル

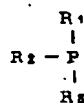
フェノールを添加したアニリンは長時間高温に保つことにより黄褐色を帯びることを、五硫化磷と2,6-ジターシヤリブチル-4-メチルフェノールとの反応生成物を添加したアニリンは長時間光に曝らすことにより赤色を帯びることを、またソジウムボロハイドライドはアニリンに対する溶解度が極めて小さいため、光または熱に実質的効果を示すまでには至らないことを認めた。本発明者等は、このような従来方法のもつ欠点を解決し、酸素、光および熱のいずれに対しても芳香族アミンを長時間安定化させる方法を検討した結果、本発明に到達した。

本発明は芳香族アミンにホスフィン、亜リン酸エステルおよびリン酸エステルからなる群より選ばれた有機リン化合物を添加することを特徴とする芳香族アミンの安定化方法に関する。

本発明における芳香族アミンとしてはアニリン、トルイジン、キシリジン、アミノフェノール、ベンゼン、クロルアニリン、ナフテルアミンの如き第一級芳香族アミン、N-モノメチルアニリン、

N-モノエチルアニリン、ジフェニルアミンの如き第二級芳香族アミンなどあげることが特にできる。これらの芳香族アミンは個々の基本的物性に基因して空気、熱および光で促進される品質悪化の度合や速度は異なるが、本発明の安定剤の添加により従来公知の安定剤に比べはるかにすぐれた着色の安定性向上の効果を奏する。

本発明において添加される有機リン化合物はホスフィン、亜リン酸エステルおよびリン酸エステルからなる群より選ばれた有機リン化合物である。ホスフィンとしては一般式



但し、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は水素、アルキル基、シクロアルキル基又はアリル基であるが、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  のうち少くとも一つがアルキル基、シクロアルキル基又はアリル基である。

で表わされるものであり、具体的にはジイソプロ

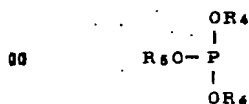
してもよい。

で表わされるものであり、具体的には亜リン酸ジメチルエステル、亜リン酸トリメチルエステル、亜リン酸トリブチルエステル、亜リン酸トリデシルエステル、亜リン酸ジイソプロピルエステル、亜リン酸トリス(メーエチルヘキシル)エステル、亜リン酸トリス(メーヒドロキシエチル)エステル、亜リン酸トリス(ブトキシエチル)エステル、亜リン酸トリフェニルエステル、亜リン酸トリクレジルエステル、亜リン酸トリス(ノニルフェニル)エステル、亜リン酸ジフェニル(トリデシル)エステル、ジステアリルペンタエリスリテルジホスファイト、テトラフェニルテトラトリデシルペンタエリスリテルテトラホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト等をあげることができる。

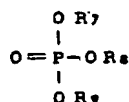
リン酸エステルは一価または多価アルコールのリン酸エステル、または一価または多価フェノールのリン酸エステルをいい、一般式

ビルホスフィン、ジイソアミルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン等をあげることができる。

亜リン酸エステルは一価または多価アルコールの亜リン酸エステル、一価または多価フェノールの亜リン酸エステルをいい、一般式



式中、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は水素、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基またはアリル基であるが、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  のうち少くとも一つがアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基またはアリル基である。また  $R_5$ 、 $R_6$  が直接炭素原子で連結され環状を形成していてもよく、更に  $R_5$ 、 $R_6$  が酸素原子を経て他のリン原子と結合しジホスファイトを形成



但し、式中  $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$  または  $\text{R}_9$  は水素、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、またはアリル基であるが、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$  のうち少くとも一つがアルキル基、ヒドロアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、またはアリル基である。また  $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$  が直接炭素原子で連結され環状を形成していてもよく、更に  $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$  が酸素原子を経て他のリン原子と結合しジホスフェイトを形成していてもよい。

て表わされるものであり、具体的にはリン酸ジメチルエステル、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリブチルエステル、リン酸ジイソプロピルエステル、リン酸ジヘプチルエステル、リン酸トリフェニルエステル、リン酸トリクレジルエステル、テトラトリデシル、ペンタエリスリチル・テトラホスフェイトなどあげることができる。

これら本発明方法において添加される有機リン化合物は芳香族アミンに対する溶解性は優れ、かつ、着色に対する安定性も顕著に向上し、好適である。

本発明において使用される芳香族アミンの添加量は芳香族アミンの種類、安定剤の種類、芳香族アミンの使用される分野により変化するものであるが、通常芳香族アミンに対して重量比で 1 ppm ないし 1%、好ましくは 5 ppm ないし 500 ppm の範囲である。

本発明の有機リン化合物は種々の芳香族アミンの空気、光、熱に対する着色の安定性を改善せしめる効果を奏するが、特に熱に対する着色の安定性を向上せしめる効果を有する。

本発明の有機リン化合物はそのもの単独で使用する事ができるが、有機リン化合物に他の公知の安定剤を併用し使用することもできる。

以下実施例により本発明を更に説明する。

実施例において芳香族アミンの色相は光安定性に関してはハーゼン数で表し、ASTM (American

ican Society for Testing and Materials) D 209-63 の標準溶液の色と比較して求めた値であり、熱安定性に関してはガードナーで表し、ASTM D-544-63 T の方法により求めた値である。

#### 実施例 1

アニリン (色相、ハーゼン数 30) に亜リン酸トリフェニルエステルを第 1 表の如く使用量を変えて添加し、光安定性、熱安定性を試験した。その結果を第 1 表に示した。光安定性は試料を 25

ml × 140 のバイレックス硝子製容器に入れ、高圧水銀ランプ (450 W) で 5 分間照射したのち、色相 (ハーゼン数) を測定した。

また熱安定性は冷却器を備えた 100 ml ソックスレーフラスコに試料 50 ml を入れ 1550 のオイルバス中で 100 分間加熱したのち色相 (ガードナー) を測定したものである。

第 1 表

亜リン酸トリフェニル添加量 ppm	光安定性 (ハーゼン)	熱安定性 (ガードナー)
0	440	14
1	300	11
5	250	7
10	200	5
100	200	4
300	250	4

#### 実施例 2~8、比較例 1~2

実施例 1 の方法において亜リン酸トリフェニルエステルの代りに第 1 表に掲げた種々の有機リン化合物を 10 ppm 添加し、実施例 1 と同様に光安定性および熱安定性を測定した。その結果を第 2 表に示した。比較のため公知の安定剤を使用し同様の試験をおこない同表に併記した。

第 3 表

	有機リン化合物 の種類	光安定性 (ヘン数)	熱安定性 (ガートナー)
実施例 2	トリフェニルホスフィン	250	9
3	ジステアリルベンタエリスリチルホ スファイト	200	8
4	テトラフェニルゲトラトリチルベン タエリスリチルゲトラホスファイト	200	6
5	テトラフェニルプロピレングリコー ルホスファイト	250	6
6	亜リン酸トリス(3-エチルヘキ シル)エステル	250	9
7	リン酸トリブチルエステル	250	9
8	リン酸トリクレシルエステル	250	9
比較例 1	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェ ニール	300	12
2	4-tert-ブチルフェニールと五硫化 リンとの反応生成物	300	13

実施例 2 ~ 10

特開 昭48-61435 (4)

第3表記載の芳香族アミンに同表記載の有機リン化合物100ppm添加し、実施例1と同様に光安定性及び熱安定性を測定しその結果を第3表に示した。尚比較のため安定剤の添加なしに同様の実験をおこない同表に併記した。

第 3 表

実施例	芳香族アミン の種類	有機リン化合物 の種類	光安定性	熱安定性
2	ジフェニルアミン	テトラフェニルゲトラトリ チルベンタエリスリチル ゲトラホスファイト	300	10
		リン酸トリブチルエス テル	300	10
		無 添 加	800	15
10	フェニルイソ プロピル	テトラフェニルゲトラトリ チルベンタエリスリチル ゲトラホスファイト	300	9
		リン酸トリブチルエス テル	300	9
		無 添 加	600	15

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 山 口 和

- 11 -

- 12 (完) -

## 5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1 通  
 (2) 特許委任状 1 通  
 (3) 願書副本 1 通  
 (4) ( 通)

## 6. 前記以外の発明者

イテラ ヨウノユウダイヒガシ  
 千葉県市原市有秋台東三丁目5番地

ハス イ ヒロシ  
 建 井 寛

イテラ ヨウノユウダイニシ  
 千葉県市原市有秋台西二丁目5番地

ムラ シゲ ノリ オ  
 村 重 憲 生